

22



COMO DIVISIONAL DE LA PATENTE DE INVENCION

Nº 412.129

del 27 de Febrero 1.973

52206

Int. Cl.º: C07C/A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
DE ALOFANIMIDATOS"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 325.357 del 22-1-73

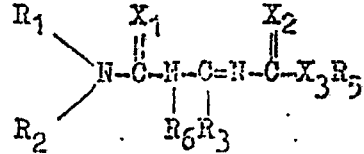
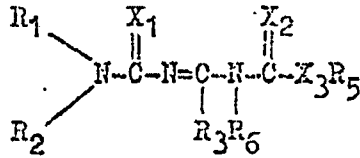


1

RESUMEN DE LA INVENCION

Los alofanimidatos y carbamatos de fórmulas

5



donde

10

R₁ es hidrógeno o alquilo;

R₂ es alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, alquenilo, alquinilo, bencilo o fenilo opcionalmente sustituido;

R₃ es SR₄ u OR₄;

R₄ es alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, fenilo o bencilo;

15

R₅ es alquilo, alquenilo, cicloalquilo, bencilo o fenilo opcionalmente sustituido;

R₆ es hidrógeno o alquilo.

20

X₁, X₂ y X₃ son oxígeno o azufre, son útiles como herbicidas.

Es ilustrativo de estos compuestos el 4-terc-butil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25

En la obra Organic Synthesis, 42, 87, se describe la preparación del 4-fenil-3-tioalofanimidato de metilo, pero no se describe ningún uso del compuesto.

COMPENDIO DE LA INVENCION

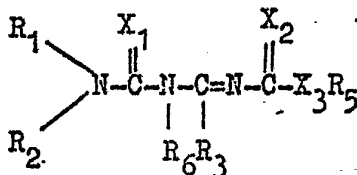
30

Hemos descubierto que los compuestos de la siguiente fórmula II son útiles como herbicidas, es decir, son útiles como esterilizantes del suelo y como herbicidas selectivos sobre cultivos como maíz, espárragos, piña y caña



de azúcar:

Fórmula II



1

5

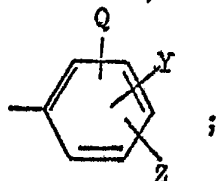
donde

X₁, X₂ y X₃ son oxígeno o azufre;

R₁ es hidrógeno o alquilo de 1 á 4 átomos de carbono;

R₂ es alquilo de 1 á 6 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 á 8 átomos de carbono, cicloalquilalquilo de 4 á 7 átomos de carbono, alqueno de 3 á 4 átomos de carbono, alquino de 3 á 4 átomos de carbono, bencilo o

10



15

donde Y es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 á 4 átomos de carbono, nitro, alcoxi de 1 á 4 átomos de carbono, alquiltio de 1 á 4 átomos de carbono, ciano o trifluormetilo; y

20

Z es hidrógeno, halógeno, metilo, etilo, nitro, alcoxi de 1 á 4 átomos de carbono o alquiltio de 1 á 4 átomos de carbono;

Q es hidrógeno, halógeno o metilo;

25

R₃ es SR₄ u OR₄

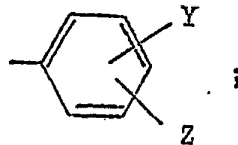
donde R₄ es alquilo de 1 á 6 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 á 8 átomos de carbono, alqueno de 3 á 4 átomos de carbono, alquino de 3 á 4 átomos de carbono, bencilo o fenilo y

30

R₅ es alquilo de 1 á 12 átomos de carbono sustituido con



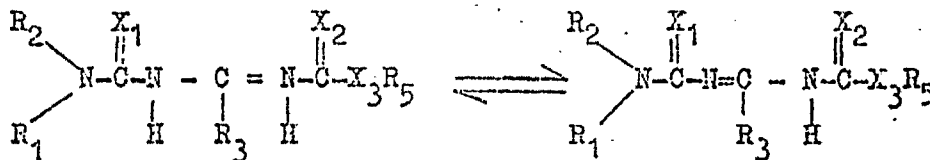
0 a 3 átomos de cloro o 0 a 1 grupo metoxi, alquilo de 3 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 8 átomos de carbono, bencilo o



donde Y y Z son los definidos anteriormente;

R₆ es hidrógeno o alquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

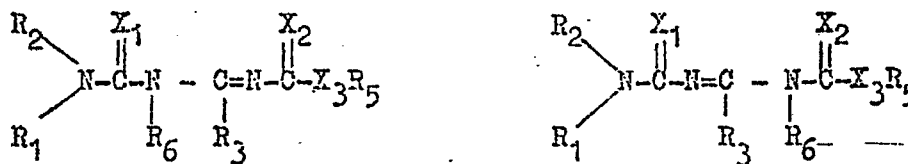
Debe entenderse que son posibles formas tautoméricas de la molécula cuando R₆ es hidrógeno:



Forma (A)

Forma (B)

Por esta razón todos los compuestos donde R₆ es hidrógeno se denominan alofanimidatos de acuerdo con la Forma (A). Los compuestos de Forma (C) también son denominados alofanimidatos, mientras que los compuestos de Forma (D) son nombrados como carbamatos.

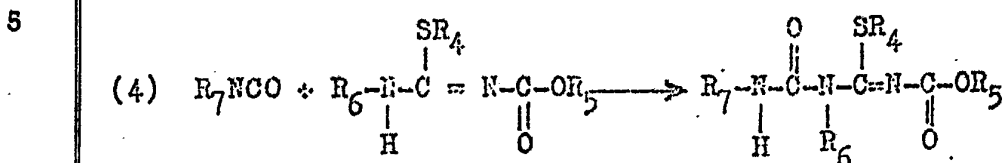
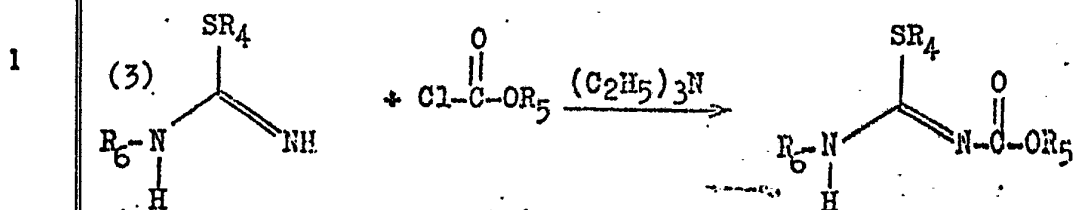


Forma (C)

Forma (D)

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los alofanimidatos de la invención pueden ser obtenidos haciendo reaccionar primero 2-tiopseudourea con un cloroformiato y después con un isocianato como en las ecuaciones 3 y 4.



10 donde R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son los definidos para las ecuaciones (1) y (2).

15 En la ecuación (3) el sulfato de 2-tiopseudourea y un cloroformiato en agua se enfrían a unos 0°C y se añaden gradualmente dos equivalentes de base. La mezcla de reacción se deja alcanzar la temperatura ambiente y después se extrae con cloruro de metileno. El extracto metilénico se seca y evapora para dar el N-(1-alkilamino-1-metiltiometilén) carbamato de alquilo o (1-amino-1-metiltiometilén) carbamato de alquilo intermedios con excelente pureza.

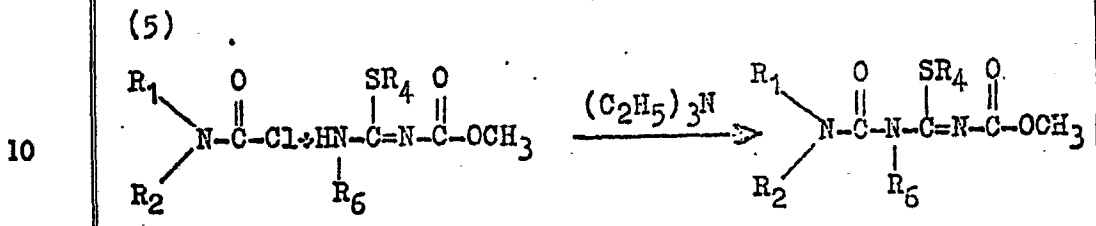
20 En la ecuación (4) el producto intermedio se disuelve en cloruro de metileno y se añade un equivalente de isocianato. La mezcla se agita durante varias horas y después se evapora para producir los alofanimidatos cuando R_6 es hidrógeno y los carbamatos cuando R_6 es alquilo, con excelentes rendimiento y pureza. El producto puede ser purificado de nuevo utilizando las técnicas antes citadas.

25 Para preparar los diversos análogos de los compuestos anteriores, los isocianatos apropiados pueden sustituir a los isocianatos utilizados en la ecuación (4). Las 2-tiopseudoureas útiles de la ecuación (3) pueden ser
30 sustituidas por 2-alkilpseudoureas. Los cloroformiatos



1 útiles de la ecuación (4) son los cloroformatos, cloro-
tiolformatos o cloroditioformatos de alquilo.

Los alcoxicarboniltioalofanimidatos con dos sus-
tituyentes alquilo en la posición 4 pueden ser preparados
5 partiendo del producto de la reacción (3) y haciéndolos
reaccionar con un cloruro de dialquilcarbamoilo en presen-
cia de trietilamina, como ilustra la reacción (5).



En la reacción (5) las sustancias reaccionantes
se calientan durante 1 a 3 horas en presencia de trietila-
mina, en un disolvente como benceno o tolueno. Una vez com-
pletada la reacción, se evapora el disolvente, se extrae el
15 residuo con agua para disolver las sustancias solubles en
agua y el residuo se recrystaliza de benceno.

Los siguientes ejemplos se incluyen para ilustrar
los procedimientos antes descritos. Todas las partes son
20 en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO I

4-Isopropil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo

A 69,5 partes de sulfato de 2-metil-2-tiopseudou-
rea y 47 partes de cloroformato de metilo en 1000 partes
25 de agua a 0°C se añaden gota a gota 56,9 partes de hidróxi-
do potásico en 200 partes de agua. La mezcla de reacción
se agita a la temperatura ambiente durante 3 horas y des-
pués se extrae con cloruro de metileno. El extracto en clo-
ruro de metileno se seca y se evapora el disolvente en un
30 evaporador rotatorio para dar 45 partes de N-(1-amino-1-



1 metil-tiometilen) carbamato de metilo que funde a 72-77°C.

Se agitan durante la noche 74 partes del compues-
to anterior y 47 partes de isocianato de isopropilo en 300
partes de cloruro de metileno. El disolvente se evapora en
5 un evaporador rotatorio para dar 113,6 partes de 4-isopro-
pil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo que fun-
de a 129-132°C.

Los siguientes alofanimidatos pueden prepararse
de forma similar: 4-ciclopentil-2-metil-N-metoxicarbonil-
1-tioalofanimidato de metilo y 4-ciclohexil-2-propil-N-
10 metoxi-carbonil-1-tioalofanimidato de metilo.

EJEMPLO 2

4-Metil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo

15 A 69,5 partes de sulfato de 2-metil-2-tiopseudou-
rea y 110 partes de clorotiolformiato de metilo en 500 ml
de agua se añaden gota a gota, a 0-5°C, 120 partes de hi-
dróxido sódico al 50 %. La mezcla de reacción se agita a
0-5°C durante 1 hora y después a la temperatura ambiente
durante 2 horas. La solución se extraer con cloruro de me-
20 tileno. El extracto en cloruro de metileno se seca después
y el disolvente se evapora en un evaporador rotatorio pa-
ra dar 47 partes de N-(1-amino-1-metiltiometilen)tiolcar-
bamato de metilo que funde a 75-76°C.

25 A 8,2 partes del compuesto anterior en 75 partes
de cloruro de metileno se añaden 3,1 partes de isocianato
de metilo. La mezcla de reacción se agita a la temperatu-
ra ambiente durante 3 horas y despues se destila el disol-
vente en un evaporador rotatorio para dar 10 partes de
30 4-metil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo
que funde a 115-117°C.



1

EJEMPLO 3

4-(p-Clorofenil)-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo.

5

A 7,2 partes de N-(1-amino-1-metiltiomtilen) car-
bamato de metilo, preparado como en el Ejemplo 1, en 100
partes de cloruro de metileno se añaden 8,4 partes de iso-
cianato de p-clorofenilo. La mezcla de reacción se agita
durante la noche y el disolvente se evapora en un evapora-
dor rotatorio. El residuo se disuelve en dimetilformamida y
se añade agua. El precipitado se recoge por filtración y
después se seca para dar 10,4 partes de 4-clorofenil-N- me-
toxicarbónil-1-tioalofanimidato de metilo que funde a 73
74,5°C.

10

EJEMPLO 4

15

4-sec-Butil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo

A 7,2 partes de N-(1-amino-1-metiltiomtilen) car-
bamato de metilo, preparado como en el Ejemplo 1, en 50 par-
tes de cloruro de metileno se añaden 5,5 partes de isocia-
nato de sec-butilo. La mezcla de reacción se agita durante
la noche y el disolvente se evapora en un evaporador rota-
torio para dar 12 partes de 4-sec-butil-N-metoxicarbonil-
1-tioalofanimidato de metilo que funde a 102-104°C.

20

EJEMPLO 5

25

4-Propil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo

A 7,4 partes de N-(1-amino-1-metiltiomtilen) car-
bamato de metilo, preparado como en el Ejemplo 1, en 50 par-
tes de cloruro de metileno se añaden 4,7 partes de isocia-
nato de propilo. La mezcla de reacción se agita durante la
noche y el disolvente se evapora en un evaporador rotatorio
para dar un sólido que se disuelve en benceno y se precipi-

30



1 ta por adición de hexano. El sólido se recoge y seca para dar 10 partes de 4-propil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo que funde a 68-69°C.

EJEMPLO 6

5 4-(p-Clorofenil)-N-metoxicarbonilalofanimidato de metilo

A 13 partes de N-(1-amino-1-metoximetilen) carbamato de metilo, p.f- 36-39,5°, preparado de forma similar al procedimiento del Ejemplo 1 para el N-(1-amino-1-metiltiometilen) carbamato de metilo, en 140 partes de cloruro de metileno se añaden 15 partes de isocianato de p-clorofenilo. La mezcla de reacción se agita durante la noche y la solución se filtra para dar 10 partes de 4-(p-clorofenil)-N-metoxicarbonilalofanimidato de metilo que funde a 170° (desc).

15

EJEMPLO 7

4-(p-Clorofenil)-N-metiltiolcarbonilalofanimidato de metilo

A 9 partes de N-(1-amino-1-metoximetilen) tiolcarbamato de metilo, p.f 55-57°, preparado de forma similar al procedimiento del Ejemplo 1 para el N-(1-amino-1-metiltiometilen) carbamato de metilo, en 20 partes de cloruro de metileno se añaden 9 partes de isocianato de p-clorofenilo. La mezcla de reacción se agita durante la noche y la solución se filtra para dar 14 partes de 4-(p-clorofenil)-N-metil-tiolcarbonilalofanimidato de metilo que funde a 153-155°.

25

EJEMPLO 8

4,4-Dimetil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo

A una solución de 14,8 partes de N-(1-amino-1-metiltiometilen) carbamato y 10,1 partes de trietilamina en 100 partes de benceno se añaden 11 partes de cloruro de dimetilcarbamoilo y la mezcla de reacción se calienta a

30

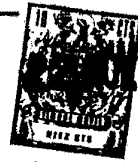


1 reflujo durante 2 horas. Despues la mezcla de reaccion se
somete a vacio y se evapora el disolvente. El residuo se
tritura entonces con 200 partes de agua a la temperatura am-
5 biente. Los solidos restantes se recristalizan despues de
benceno para dar 4,4-dimetil-N-metoxicarbonil-1-tioalofani-
midato de metilo puro.

Utilizando materiales de partida apropiados, pue-
den prepararse los siguientes compuestos de la misma manera:
4,4-dietil-N-metoxicarbonil-tioalofanimidato de metilo
10 4-metil-4-butil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de me-
tilo.

Los compuestos de esta invencion son utiles como
herbicidas. Pueden ser utilizados en proporciones de 5 a
40 kg/Ha para controlar la vegetacion en centros industria-
15 les, a lo largo de los derechos de paso, oleoductos, par-
ques de depositos, etc. En proporciones de 0,5 a 10 kg/Ha
algunos de estos compuestos pueden ser utilizados para el
control selectivo de las malas hierbas en esparragos, piñas,
caña de azucar, sisal, alfalfa y maiz. La proporcion preci-
20 sa de material a utilizar en cualquier situacion dependera
de las malas hierbas que deben controlarse, de las condicio-
nes climatologicas y edafologicas y de si se desea un con-
trol delectivo de las malas hierbas o no.

Entre las malas hierbas que pueden ser controla-
25 das mediante los compuestos de la invencion se encuentran
las siguientes: hierba gallinera (Stelaria media), ortiga
muerta de hojas abrazantes (Lamium amplexicaule) mostaza
(Brassica sp.), lechuga silvestre (Lactuca sp.), diente de
leon (Taraxacum officinale), garranchuelo (Digitaria sp.),
30 cerreig (Echinochloa crusgalli), almorejo (Setaria sp.),



1 estramonio (Erechtites hieracifolia), falsa verbena (Stachytarpheta cayannensis), ricardia (Richardia scabra), bleo
5 (Amaranthus retroflexus), ipomea (Ipomea sp.), abutilon
 (Abutilon theophrasti), galio (Eleusine indica), cenizo
 (Chenopodium album), sida (sida spinosa), bignoniácea nor-
 teamericana (Campsis radicans), fresa silvestre (Fragaria
 virginiana), seto de escoba (Andropogon virginicus), grama
 común (Cynodon dactylon), juncia (Cyperus sp.), y grama del
 Norte (Agropyron repens).

10 Los compuestos de esta invención pueden combinar-
 se con otros herbicidas como bromacil, 3-sec-butil-5-bromo-
 6-metiluracil; diuron, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilu-
 rea; paraquat, y ón 1, 1'- dimetil-4,4'-bipiridino; 1,1-
15 dimetil-3,3- (N-terc-butilcarbamoiloxifenil) urea; 4-amino-
 6-terc-butil-3-metiltio-as-triazin-5(4H)-ona y las s-tria-
 zinas tales como 2,cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-
 triazina, para controlar un espectro más amplio de malas
 hierbas.

20 Las composiciones de la invención pueden ser pre-
 paradas mezclando por lo menos un compuesto de Fórmula (I)
 o (II) con un coadyuvante o modificador herbicida para pro-
 porcionar composiciones en forma de polvos finos, gránulos
 esféricos y cilíndricos, polvos dispersables en agua, con-
25 centrados de gran fuerza, dispersiones o emulsiones acu-
 sas y soluciones o dispersiones en líquidos orgánicos.

30 Por lo tanto, los compuestos de la invención pue-
 den ser utilizados con coadyuvantes herbicidas, v.g. un
 vehículo o agente diluyente tal como un sólido finamente
 dividido, un líquido orgánico, agua, un agente humectante,
 un agente dispersante, un agente emulsionante o cualquier



1 combinación adecuada de éstos.

Las composiciones de la invención, especialmente líquidos y polvos mojables, contienen como agente de acondi-
5 cionamiento uno o más agentes tensoactivos, en cantidades suficientes para que una composición dada que contiene los compuestos de la invención sea fácilmente dispersable en agua o en aceite.

Los siguientes párrafos describen los diferentes tipos de composiciones herbicidas de los compuestos de la
10 invención.

A. Polvos mojables

Los polvos mojables son composiciones dispersa-
bles en agua que contienen el material activo, un diluyen-
te sólido inerte y uno o más agentes tensoactivos para con-
15 seguir un rápido mojado e impedir la floculación densa -
cuando se suspenden en agua.

Los diluyentes inertes que se prefieren para uso en los polvos mojables de esta invención que contienen los compuestos de la misma son de origen mineral.

20 Las clases de diluyentes adecuados para los preparados en polvo mojado de esta invención son las arcillas naturales, tierra de diatomeas y cargas minerales sin-
téticas derivadas de sílice y silicatos, Las cargas más preferidas para esta invención son las caolinitas, arcilla
25 atapulgita, arcillas de montmorillonita, sílices sintéticas, silicato magnésico sintético y sulfato cálcico dihidratado.

Los agentes tensoactivos adecuados para uso en es-
tas composiciones son los citados por J.W. McCutcheon en
30 "Detergents and Emulsifiers" 1970 Annual. Entre los agen-



1 tes tensoactivos más preferidos se encuentran los del ti-
no iónico y aniónico y los más adecuados para la prepara-
ción de los productos mojables secos de esta invención son
5 las formas sólidas de compuestos conocidos en la técnica
como humectantes y dispersantes. Ocasionalmente un compues-
to líquido no iónico, clasificado fundamentalmente como
emulgente, puede servir como humectante y dispersante.

Los agentes humectantes más preferidos son alquil
10 benzosulfonatos y alquilnaftalensulfonatos, alcoholes gra-
sos sulfatados, aminas o amidas, ésteres de ácido de cade-
na larga de isetionato sódico, ésteres de sulfosuccinato
sódico, ésteres de ácidos grasos sulfatados o sulfonatados
15 sulfonatos de petróleo, aceites vegetales sulfonatados y
glicoles acetilénicos dterciarios. Los dispersantes pre-
feridos son metilcelulosa, alcohol polivinílico, ligninsul-
fonatos, alquilnaftalensulfonatos polimeréricos, naftalen-
sulfonato sódico, bis-naftalensulfonato de polimetileno y
N-metil-N-(ácido de cadena larga)tauratos de sodio.

Los agentes humectantes y dispersantes en estas
20 composiciones preferidas de polvos mojables de esta inven-
ción se encuentran habitualmente a concentraciones del or-
den de 0,5 a 5 % en peso. Después el diluyente inerte com-
pleta el preparado. Cuando es necesario, de 0,1 a 1,0 % en
peso del diluyente puede ser sustituido por un inhibidor
25 de la corrosión o un agente antiespumante o ambos.

Por lo tanto, los preparados en polvo mojable de
la invención contendrán alrededor de 25 a 90 % en peso de
material activo, de 0,5 a 2,0% en peso de agente humectan-
te, de 0,25 a 5,0 % en peso de dispersante y de 9,25 a
30 74,25 % en peso del diluyente inerte, en el sentido en que



1 estos términos han sido descritos anteriormente.

 Cuando el polvo mojable contiene un inhibidor de la corrosión, un agente antiespumante o ambos, el inhibidor de la corrosión no constituye más del 1% de la composición y el agente antiespumante no pasa de alrededor del 0,5 % del peso de la composición, ambos sutituyendo a cantidades equivalentes del diluyente inerte.

5 B. Composiciones de gran concentración y concentrados en suspensión acuosa

10 Las composiciones de gran concentración generalmente están constituidas por 90 a 99,5 % de ingrediente activo y 0,5 a 10 % de un agente tensoactivo líquido o sólido, como los descritos por McCutcheon en "Detergents and Emulsifiers" 1970 Annual. Estas composiciones de gran concentración frecuentemente pueden ser utilizadas de manera similar a los polvos mojables pero también son adecuadas para obtener nuevos preparados.

15 Los concentrados en suspensión acuosa se preparan mezclando y moliendo a arena una pasta acuosa de ingrediente activo insoluble en agua, en presencia de agentes dispersantes. Así se obtiene una pasta concentrada de partículas muy finamente divididas en las que prácticamente la totalidad del ingrediente activo presenta un tamaño inferior a 5 micras. Esta suspensión acuosa concentrada se caracteriza por su tamaño de partícula extraordinariamente pequeño de manera que al diluir y pulverizar, se obtiene un cubrimiento muy uniforme.

20 . Estos concentrados en suspensión acuosa contendrán de 15 a 40 % de ingrediente activo, de 45 a 70 % de agua y el resto está formado por agentes tensoactivos,

25

30



1

5

10

15

20

25

30

inhibidores de la corrosión y agentes suspensores.

Las suspensiones en líquidos orgánicos pueden ser preparadas de forma similar por ejemplo sustituyendo el agua por aceite minera.

C. Polvos finos

Los polvos finos son composiciones densas en polvo destinadas para su aplicación en forma seca, de acuerdo con las composiciones y métodos preferidos de la invención. Los polvos finos se caracterizan por sus propiedades de libre fluidez y rápida sedimentación de manera que no son fácilmente arrastrados por el viento a las zonas donde su presencia no es deseable. Contiene fundamentalmente un material activo y un diluyente sólido denso que fluye libremente.

Su comportamiento es algunas veces favorecido por la inclusión de un agente humectante y con frecuencia la comodidad de manufactura exige la inclusión de un auxiliar de molienda inerte y absorbente. Para las composiciones en polvo fino de esta invención, el diluyente inerte puede ser de origen vegetal o mineral, el agente humectante es preferiblemente aniónico o no iónico y los auxiliares de molienda absorbentes adecuados son de origen mineral.

Las clases adecuadas de diluyentes sólidos inertes para uso en las composiciones en polvo fino son los polvos orgánicos o inorgánicos que poseen una gran densidad aparente y fluyen con gran libertad. También se caracterizan por poseer una superficie específica relativamente pequeña y por su escasa absorción de líquidos. Las clases adecuadas de auxiliares de molienda son las arcillas naturales, tierras de diatomeas y cargas minerales sintéticas.



1974

1
5
10
15
20
25
30

derivadas de la sílice o de los silicatos. Entre los agentes humectantes iónicos y no iónicos, los más adecuados son los miembros del grupo conocido en la técnica como agentes humectantes y emulgentes, Aunque se prefieren los agentes sólidos debido a su facilidad de incorporación, también son adecuados en los preparados en polvo fino algunos agentes no iónicos líquidos.

Los diluyentes sólidos inertes preferidos para los polvos finos de esta invención son los talcos micáceos, pirofilita, arcillas de caolín denso, polvo de tabaco y fosforita molida como la conocida por "Phosphodust", nombre comercial de la American Agricultural Chemical Company.

Los auxiliares de molienda preferidos son la arcilla atapulgita, la sílice de diatomeas, la sílice fina sintética y los silicatos de calcio y magnesio sintéticos. Los agentes humectantes preferidos son los descritos anteriormente al tratar de los preparados en polvo mojable.

Los diluyentes sólidos inertes en los polvos finos de esta invención se encuentran habitualmente a concentraciones del orden de 30 a 90 % del peso de la composición total. El auxiliar de molienda habitualmente constituye de 5 a 50 % del peso de la composición y el agente humectante constituirá alrededor de 0 a 1,0 % del peso de la composición. Las composiciones en polvo fino también pueden contener otros agentes tensoactivos tales como agentes dispersantes, a concentraciones de hasta alrededor del 0,5 % en peso.

Los polvos mojables antes descritos también pueden ser utilizados en la preparación de polvos finos. Aunque estos polvos mojables pueden ser utilizados directamen



1074

1 te en forma de polvo fino, es más ventajoso diluirlos mez-
clándolos con el diluyente denso del polvo fino. De esta
manera, también pueden encontrarse como componentes de un
polvo fino agentes dispersantes, inhibidores de la corro-
5 sión y agentes antiespumantes.

Por lo tanto, las composiciones en polvo fino de
esta invención comprenderán alrededor de 5 a 20 % en peso
de material activo, de 5 a 50 % en peso de carga absorben-
te, de 0 a 1,0 % en peso de agente humectante y alrededor
10 de 30 a 90 % en peso de un diluyente denso y fluido del pol-
vo fino, en el sentido en que estos términos se utilizan
aquí. Estos preparados en polvo fino pueden contener, ade-
más, pequeñas cantidades de dispersantes, inhibidores de la
corrosión y agentes antiespumantes, derivadas de los polvos
15 mojables utilizados para preparar los polvos finos.

D. Aceites emulsionables

Los aceites emulsionables son habitualmente solu-
ciones de material activo en disolventes no miscibles con
agua, junto con un agente tensoactivo.

20 Para los compuestos de esta invención, los acei-
tes emulsionables pueden prepararse mezclando el ingredien-
te activo con un disolvente y un agente tensoactivo. Los
disolventes adecuados para los compuestos de esta invención
son hidrocarburos aromáticos incluidos muchos aceites para
25 maleza, disolventes clorados, y éteres, ésteres o cetonas
no miscibles con agua. Los agentes tensoactivos adecuados
son los agentes aniónicos o no iónicos conocidos en la téc-
nica como agentes emulsionantes. Estos compuestos pueden
encontrarse citados en la obra "Detergents and Emulsifiers"
30 1970 Annual por John W. McCutcheon, Inc.



1 Los agentes emulsionantes más adecuados para las
composiciones de aceite emulsionable de esta invención son
alquil - o mercaptan-polietoxialcoholes de cadena larga,
alquilarilpolietoxialcoholes, ésteres de ácidos grasos del
5 sorbitano, éteres polioxietylénicos con ésteres de ácidos
grasos de sorbitano, ésteres de polietilenglicol con ácidos
grasos o resínicos, condensados de alquilolamidas grasas,
sales cálcicas y amínicas de sulfatos de alcoholes grasos,
sulfonatos de petróleo solubles en aceite o, preferi- -
10 blemente, mezclas de estos agentes emulsionantes. Estos
agentes emulsionantes constituyen alrededor de 1 a 10 %
del peso de la composición total. Sin embargo, como ya se
ha descrito, puede utilizarse hasta 5 partes de agente emul-
sionante por cada parte de tioalofanimidato.

15 Así, las composiciones en aceite emulsionable de
esta invención, estarán constituidas por alrededor de 15
a 50 % en peso de material activo, alrededor de 40 a 82 %
en peso de disolvente y alrededor de 1 a 10 % en peso de
emulgente, en el sentido en que estos términos han sido
20 definidos y utilizados anteriormente.

 En algunos casos, la solución oleosa puede estar
destinada simplemente a su extensión con otros aceites,
por ejemplo aceites para maleza. En este caso, los agen-
tes emulsionantes pueden ser omitidos y sustituidos por di-
25 solvente adicional.

E. Gránulos esféricos y cilíndricos

 Los gránulos esféricos y cilíndricos son composi-
ciones en partículas físicamente estables, que contienen
un compuesto de Fórmula (I) o (II) que se adhiere a una ma-
30 triz básica de un diluyente inerte coherente de dimensio-



1 nes macroscópicas o se distribuye en el seno de dicha ma-
triz. Con objeto de favorecer la lixiviación del ingredien-
te activo del gránulo esférico o cilíndrico, puede encon-
trarse presente un agente tensoactivo.

5 Para los compuestos de esta invención, el vehícu-
lo inerte es preferiblemente de origen mineral y el agente
tensoactivo es un compuesto conocido en la técnica como
agente humectante. Estos compuestos han sido citados por
J.W. McCutcheon en "Detergents and Emulsifiers" 1970 Annual.

10 Los vehículos adecuados son arcillas naturales,
algunas pirofilitas y vermiculita, Los agentes humectantes
adecuados son aniónicos o no iónicos.

15 Para las composiciones granuladas de esta inven-
ción, los vehículos más adecuados son de dos tipos. El prá-
mero está constituido por gránulos esféricos preformados,
absorbentes y porosos, tales como atapulgita granulada pre-
formada y cribada o vermiculita granulada termoexpandida y
cribada. Sobre cualquiera de estos puede pulverizarse una
20 solución del agente activo que será absorbida a concentra-
ciones de hasta el 25 % del peso total. El segundo tipo,
adecuado también para gránulos cilíndricos, está formado
por arcillas de caolín, atapulgita hidratada o arcillas
bentoníticas en forma de bentonitas de sodio, calcio o mag-
nesio, inicialmente pulverizadas. También pueden encontrar-
25 se presente sales solubles en agua, como sales sódicas,
para favorecer la desintegración de los gránulos esféricos
o cilíndricos en presencia de la humedad. Estos ingredien-
tes se mezclan con los componentes activos para dar mezclas
que se granulan o extruyen, seguido de secado, para dar
30 preparados con el componente activo distribuido uniformemen



1 te en toda la masa. Estos gránulos esféricos y cilíndricos
también pueden fabricarse con 25 a 30 % en peso de componen
te activo, pero más frecuentemente se prefiere una concen-
tración del orden del 10 % en peso para conseguir una dis-
5 tribución óptima. Las composiciones granuladas de esta in-
vención son muy útiles en una gama de tamaño de 15 a 30 ma-
llas (normas de tamices estadounidenses).

Los agentes humectantes más adecuados para las con-
posiciones granuladas de esta invención dependen del tipo
10 de gránulo esférico utilizado. Cuando se pulverizan con el
material activo en forma líquida los gránulos esféricos -
preformados, los agentes humectantes más adecuados son humec-
tantes líquidos no iónicos, miscibles con el disolvente.
Estos son compuestos más generalmente conocidos en la técni-
15 ca como emulgentes y comprenden los alquilaril-poliéter-
alcoholes, alquil-poliéter-alcoholes, ésteres de ácidos
grasos de polioxietilensorbitano, ésteres de polietilengli-
col con ácidos grasos o resínicos, condensados de alquilo-
lamidas grasas, sulfonatos de petróleo o de aceites vegeta-
20 les solubles en aceite o mezclas de estos. Estos agentes
constituirán habitualmente hasta alrededor del 5 % del pe-
so de la composición total.

Cuando el ingrediente activo se mezcla primero con
un vehículo pulverizado y posteriormente se granula en grá-
25 nulos esféricos o cilíndricos, también pueden utilizarse
agentes humectantes no iónicos líquidos, pero habitualmente
es preferible incorporar en la fase de mezclado uno de los
agentes humectantes aniónicos, sólidos, pulverizados, como
los citados anteriormente para los polvos mojables. Estos
30 agentes constituirán alrededor de 0 a 2 % del peso de la



1 composición total.

Por lo tanto, los preparados granulados esféricos o cilíndricos preferidos en esta invención comprenden alrededor de 5 a 30 % en peso de material activo, alrededor de 0 a 5 % en peso de agente humectante y alrededor de 65 a 95 % en peso de un vehículo mineral inerte, en el sentido en que estos términos se utilizan aquí.

F. Aplicaciones de volumen ultra-reducido

Aunque las aplicaciones convencionales de los preparados pulverizables se han realizado habitualmente en forma diluida (por ejemplo a razón de unos 200 litros/Ha o más), los compuestos de esta invención también pueden ser aplicados a concentraciones más altas en la forma típica de las aplicaciones de "Volumen ultra-reducido" o "volumen reducido" mediante aviones o pulverizadores terrestres. Para este fin, los polvos mojables pueden ser dispersados en pequeñas cantidades de vehículo acuoso o no acuoso. La suspensión o concentrado emulsionable puede ser utilizado directamente o con una dilución pequeña. Las composiciones especiales particularmente adecuadas para las aplicaciones de volumen ultra-reducido son soluciones o suspensiones finamente divididas en uno o más vehículos tales como dialquilformamidas, N-alquilpirrolidonas, dimetilsulfóxido, agua, ésteres, cetonas, glicoles, éteres glicólicos y similares. Otros vehículos adecuados son los hidrocarburos aromáticos (halogenados y no halogenados), hidrocarburos alifáticos (halogenados y no halogenados) y similares.

Los siguientes ejemplos ilustran mejor esta invención. Todos los porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.



EJEMPLO 9

1

	<u>Porcentaje</u>
4-Isopropil-N-metoxicarbonil-1-tioalofani- midato de metilo	40
5 Aquilnaftalensulfonato sódico	2
Ester oleico de isetionato sódico	3
Atapulgita	55

Los ingredientes anteriores se mezclan y muelen a martillos para dar un polvo dispersable en agua.

10

Se pueden suspender 40 kg del preparado anterior en 600 litros de agua y aplicar a un terreno arenoso desnudo alrededor de un parque de depósitos en la primavera, antes de que surjan las malas hierbas anuales. El tratamiento controla el desarrollo de la maleza.

EJEMPLO 10

15

	<u>Porcentaje</u>
4-Isopropil-N-etoxicarbonil-1-tioalofani- midato de metilo	50
Ester dialquílico de ácido-sodio-sulfosuccí- nico	2
20 Ligninsulfonato sódico parcialmente desulfu- nado	3
Caolín	45

Después de mezclar, los ingredientes anteriores se micropulverizan.

25

Se pueden suspender 10 kg del preparado anterior y 2 kg de diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea] en 400 litros de agua y aplicar a una hectárea de alfalfa durmiente para controlar las malas hierbas.

30



EJEMPLO 11

1

Porcentaje

5

4-terc-Butil-N-metil-tiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo	30
Ligninsulfonato cálcico-magnésico	15
Atapulgita hidratada	2
Pentaclorofenol	0,5
Carbonato sódico	2,0
Agua	50,5

10

Los ingredientes anteriores se mezclan y después se muelen a arena hasta que prácticamente todas las partículas del compuesto activo tienen un tamaño de 5 micras o menos.

15

Pueden suspenderse 20 kg de este preparado en 400 litros de agua y aplicarse a un campo de soca de caña de azúcar inmediatamente después de la recolección para controlar las numerosas malas hierbas de la caña.

20

Pueden mezclarse 40 kg del preparado anterior y 3 kg de bromacil (Hyvar [®] X) con 400 litros de agua y aplicarse como tratamiento localizado a las zonas infestadas con malas hierbas.

25

Es esencial un cubrimiento completo del follaje de la planta para un buen control de post-emergencia.

Los siguientes compuestos pueden sustituirse uno a uno al 4-terc-butil-N-metil-tiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo anterior en cantidades iguales en peso. Cuando se formulan y aplican de manera similar, se obtienen resultados semejantes:

30

4-isopropil-N-etoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo
4-terc-butil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo
4-isopropil-N-metoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo.



1

EJEMPLO 12

	<u>Porcentaje</u>
4-Isopropil-N-metoxicarbonil-1-tioalofani midato de metilo	22
5 Mezcla de éteres polioxietilénicos y sulfo natos solubles en aceite	10
Aceite pulverizador (por ejemplo, Orchex 796)	68

Una mezcla de los ingredientes anteriores se muele a arena hasta que prácticamente todas las partículas del ticalofanimidato son de 5 micras o menos.

10

Pueden suspenderse 4 kg. del preparado anterior y 0,5 kg de 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-S-triazina, formulada en un polvo mojable al 80 %, en 400 litros de agua y aplicado como tratamiento de pre-emergencia al maíz para controlar las malas hierbas.

15

EJEMPLO 13

	<u>Porcentaje</u>
4-Isorpopil-N-isopropoxycarbonil-1-tioalo fanimidato de metilo	12
Mezcla de éteres polipxietilénicos y sulfo natos solubles en aceite	10
20 Isoforona	78

Mezclando los ingredientes anteriores se obtiene una solución homogénea que puede ser utilizada directamente en aplicaciones de volumen reducido o que puede ser diluida con agua o disolvente adicional para aplicación convencional.

25

Pueden combinarse 10 kg del preparado anterior con 1 litro de paraquat y 350 litros de agua y aplicarse como tratamiento de post-emergencia a una hectárea de un cultivo de cubierta que crece en un terreno donde se sembrará maíz (terreno gredoso de aluvión, contenido en materia

30



1 orgánica 1-3 %). El tratamiento proporciona un control com-
pleto del cultivo de cubierta y el maíz puede ser entonces
sembrado directamente en el rastrojo del cultivo de cubier-
ta sin arar, trabajar a disco, etc. Este tratamiento tam-
5 bién proporciona el control de muchas malas hierbas graves
durante toda la temporada de crecimiento del maíz.

Todos los compuestos activos de esta invención pue-
den ser formulados y aplicados de manera similar.

EJEMPLO 14

	<u>Porcentaje</u>
10 Solución del Ejemplo 11	20
Gránulos de arcilla preformados, 15-30 mallas	80

La solución de isoforona de ingrediente activo se
pulveriza sobre los gránulos preformados que se agitan de
15 tal manera que se obtiene un cubrimiento uniforme de los
mismos.

Pueden distribuirse 50 kg del preparado granulado
anterior con un extendedor, sobre una hectárea de espárra-
gos al principio de la primavera, antes de que hayan salido
20 los brotes, para controlar las malas hierbas.

EJEMPLO 15

	<u>Porcentaje</u>
25 4-Isopropil-N-etoxicarbonil-1-tioalofanimidato de metilo	25
Sulfato sódico anhidro	10
Ligninsulfonato cálcico/magnésico	5
Alquilnaftalensulfonato sódico	1
Bentonita cálcica/magnésica	59

Los ingredientes anteriores se mezclan, se muelen
a martillos y después se humedecen con alrededor de 12 %
30 de agua. Esta mezcla se extruye como cilindros de aproxima-



1 damente 3 mm de diámetro y se corta a medida que se extru
ye para producir gránulos cilíndricos de 3 mm x 3 mm. Es-
tos pueden ser utilizados como tales después de secos o
bien los gránulos cilíndricos secos pueden ser triturados
5 hasta que atraviesan un tamiz nº.15 de las normas estadou-
nidenses. La fracción retenida sobre un tamiz del nº.30
puede ser embalada para uso y fines reciclados.

Los gránulos cilíndricos anteriores pueden ser
distribuidos uniformemente a lo largo de las cercas y oleo-
ductos a razón de 160 kg/Ha. Los gránulos cilíndricos de-
ben ser aplicados al principio de la primavera antes de que
10 se inicie el crecimiento vegetativo. De esta forma se consi-
gue el control de muchas malas hierbas graves durante toda
la temporada, reduciendo así el peligro de incendio y mejo-
rando el aspecto.

Los siguientes compuestos pueden sustituir uno a
uno al 4-isopropil-N-etoxicarbonil-l-tioalofanimidato de
metilo anterior, en una cantidad similar en peso, Cuando
se formulan y aplican de manera semejante, se obtienen re-
sultados similares.

4-terc-butil-N-metoxicarbonil-l-tioalofanimidato de metilo

4-terc-butil-N-metiltiolcarbonil-l-tioalofanimidato de me-
tilo.

4-isopropil-N-metoxicarbonil-l-tioalofanimidato de metilo

4-isopropil-N-isopropoxicarbonil-l-tioalofanimidato de me-
tilo.

EJEMPLO 16

	<u>Porcentaje</u>
4-terc-butil-N-metoxicarbonil-l-tioalofanimi- dato de metilo	15
Eteres y ésteres polioxietilénicos	4
30 Dimetilformamida	81



1

Los ingredientes anteriores se mezclan para formar una solución homogénea, especialmente adecuada para aplicaciones de volumen reducido. Naturalmente, también puede ser diluída para aplicación convencional.

5

Pueden mezclarse 10 kg de este preparado con 200 litros de agua y aplicarse como tratamiento de pre-emergencia a una hectárea de maíz sembrado en un terreno gredoso de aluvión que contiene 3 % de materia orgánica, para controlar las malas hierbas.

10

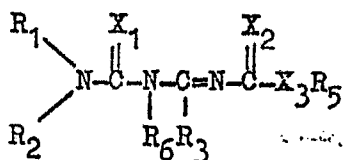
Todos los compuestos activos de esta invención pueden ser formulados y aplicados de manera similar.

En resumen la patente de invención que se solicita debe recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15

1. Un procedimiento para la obtención de alofanimidatos de fórmula



20

donde

X₁, X₂ y X₃ son oxígeno o azufre;

R₁ es hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

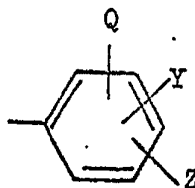
25

R₂ es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono cicloalquilalquilo de 4 a 7 átomos de carbono, alquenilo de 3 a 4 átomos de carbono, alquinilo de 3 a 4 átomos de carbono, bencilo o

Handwritten signature or initials, possibly 'Rg', with the number '30' written below it.



1



5

donde Y es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 á 4 átomos de carbono, nitro, alcoxi de 1 á 4 átomos de carbono, alquiltio de 1 á 4 átomos de carbono, ciano o trifluormetilo; Z es hidrógeno, halógeno, metilo, etilo, nitro, alcoxi de 1 á 4 átomos de carbono o alquiltio de 1 á 4 átomos de carbono; Q es hidrógeno, halógeno o metilo;

10

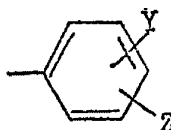
R_3 es SR_4 u OR_4 ;

donde R_4 es alquilo de 1 á 6 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 á 8 átomos de carbono, alqueni-
lo de 3 á 4 átomos de carbono, alquinilo de 3 á 4 átomos de carbono, bencilo o fenilo y

15

R_5 es alquilo de 1 á 12 átomos de carbono sustituido con 0 á 3 átomos de cloro o 0-1 grupo metoxi, alqueni-
lo de 3 á 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 á 8 átomos de carbono, bencilo o

20



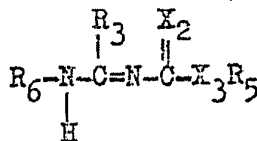
25

donde Y y Z son los definidos anteriormente;

R_6 es hidrógeno o alquilo de 1 á 3 átomos de carbono caracterizado por hacer reaccionar un compuesto de fórmula:

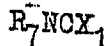
Handwritten signature or initials.

30

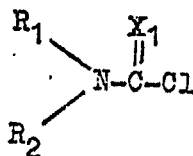




1 con un agente carbamiloante seleccionado entre



5



donde R_7 es R_1 o R_2 y $R_1, R_2, R_3, R_5, X_1, X_2$ y X_3 son los definidos en la Reivindicación 1.

10

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALOFANIMIDATOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintinueve páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 22 Noviembre 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30